

## چکیده

فیلم نازکی از پلی (L - متیونین) با روش ولتامتری چرخه ای بر سطح الکتروود کربن شیشه ای تثبیت شد که به این ترتیب الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) (PMT/GCE) ساخته شد. یون های طلا از طریق پیوند با گروههای SH پلیمر جذب پیکره پلیمری شدند، با اعمال پتانسیل  $0.23 \text{ V}$  به PMT/GCE شناور در محلول واجد یون های  $\text{Au(III)}$ ، طلای فلزی بصورت نانوذرات طلا در سطح الکتروود تثبیت شد (Nano-Au/PMT/GCE). رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده، طی مراحل مختلف اصلاح، توسط روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد. همچنین رفتار الکتروشیمیایی اوریک اسید و دوپامین در سطح الکتروود GC برهنه، الکتروود GC اصلاح شده با پلی (L - متیونین) و الکتروود GC اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا مورد مقایسه قرار گرفت و اثر سرعت روبش پتانسیل و pH بر فرایند اکسایش الکتروکاتالیزی اوریک اسید و دوپامین در سطح Nano-Au/PMT/GCE نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا (Nano-Au/PMT/GCE) دماغه های اکسایش اوریک اسید و دوپامین بصورت جدا از هم ظاهر می شوند که در نتیجه می توان هر کدام از این دو گونه ی بیولوژیکی را در حضور هم اندازه گیری نمود. اندازه گیری اوریک اسید و دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی انجام گرفت و محدوده خطی غلظت و حد تشخیص روش تعیین شد. تغییرات شدت جریان دماغه در محدوده غلظتی  $0.05 \mu\text{M}$  تا  $1.0 \mu\text{M}$  از دوپامین و  $0.25 \mu\text{M}$  تا  $1.0 \mu\text{M}$  از اوریک اسید خطی بوده و حد تشخیص روش به ترتیب برای دوپامین و اوریک اسید برابر با  $3.7 \times 10^{-8} \text{ M}$  و  $4.5 \times 10^{-8} \text{ M}$  بدست آمد.

در بخش دوم این کار، کاربرد الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا برای اندازه گیری همزمان سه ترکیب مهم بیولوژیکی اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا رفتار الکتروشیمیایی اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین بر روی سه الکتروود GC برهنه، الکتروود GC اصلاح شده با پلی (L - متیونین) و الکتروود GC اصلاح شده با (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت و اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرایند اکسایش الکتروکاتالیزی اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا بررسی و تاثیر الکتروکاتالیزی برای هر سه ترکیب مشاهده شد. نتایج نشان داد که در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا دماغه های اکسایش اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین به صورت جدا از هم ظاهر می شوند. اندازه گیری این سه ترکیب با روش ولتامتری پالس تفاضلی انجام گرفت و محدوده خطی غلظت و حد تشخیص روش تعیین شد. تغییرات شدت جریان دماغه در محدوده غلظت  $0.08 \mu\text{M}$  تا  $1.0 \mu\text{M}$  از اپی نفرین،  $0.1 \mu\text{M}$  تا  $1.8 \mu\text{M}$  از اوریک اسید و  $0.3 \mu\text{M}$  تا  $1.0 \mu\text{M}$  از ملاتونین خطی بوده و حد تشخیص روش به ترتیب  $5.8 \times 10^{-8} \text{ M}$  و  $8.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  و  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  برای اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین بدست آمد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ه.....	فهرست شکل ها.....
ط.....	فهرست جداول.....
ط.....	فهرست علائم و اختصارات.....
ی.....	چکیده فارسی.....
۷۳.....	چکیده انگلیسی.....
	<b>فصل اول : مقدمه</b>
۲.....	مقدمه.....
	<b>فصل دوم : مبانی تئوری</b>
۸.....	۱-۲- واکنش های الکتروشیمی.....
۹.....	۲-۲- واکنش شیمیایی همراه.....
۱۰.....	۲-۳- جذب سطحی.....
۱۰.....	۲-۴- الکتروود اصلاح شده شیمیایی.....
۱۱.....	۲-۵- معرف های اصلاح کننده.....
۱۱.....	۲-۵-۱- فیلم های پلیمری.....
۱۲.....	۲-۶- کاربرد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی.....
۱۲.....	۲-۶-۱- الکتروکانالیز.....
۱۳.....	۲-۷- الکترودهای اصلاح شده پلیمری.....
۱۳.....	۲-۷-۱- روش های تثبیت فیلم پلیمری بر سطح الکتروود.....
۱۴.....	۲-۷-۱-۱- پوشش با چرخش.....

- ۲-۱-۷-۲- پوشش با تبخیر قطره ..... ۱۴
- ۲-۱-۷-۳- پوشش با فرسازي ..... ۱۴
- ۲-۱-۷-۴- ترسيب الکتروشیمیایی ..... ۱۵
- ۲-۱-۷-۵- پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی ..... ۱۵
- ۲-۱-۷-۶- پلیمریزاسیون در خلاء ..... ۱۵
- ۲-۱-۷-۷- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ..... ۱۶
- ۲-۱-۷-۸- بررسی فرایند الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای اصلاح شده با پلیمر ..... ۱۶
- ۲-۱-۸- الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای پلیمری واجد فلزات نجیب پخش شده در آنها ..... ۱۶
- ۲-۹- نانوذرات فلزی ..... ۱۷
- ۲-۹-۱- روش های تهیه نانوذرات فلزی ..... ۱۹
- ۲-۹-۲- خواص کاتالیزوری نانوذرات ..... ۲۰
- ۲-۱۰- ترکیبات با اهمیت تجزیه ای مربوط به این کار ..... ۲۱

### فصل سوم : بخش تجربی

- ۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ..... ۲۵
- ۳-۲- تجهیزات و وسایل ..... ۲۶
- ۳-۳- الکتروود مورد استفاده ..... ۲۷
- ۳-۴- تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) ..... ۲۷
- ۳-۵- تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با (L - متیونین) حاوی نانو ذرات طلا ..... ۲۸

### فصل چهارم- تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) PMT/GCE

- ۴-۱- تهیه الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) ..... ۳۰

عنوان	صفحه
۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) .....	۳۲
۳-۴- تعیین مقدار چرخه های متوالی بهینه برای تهیه و تثبیت فیلم پلی (L - متیونین) بر سطح الکتروود کربن شیشه ای.....	۳۳
۴-۴- مطالعه امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) .....	۳۵
۵-۴- تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) .....	۳۷

### فصل پنجم : تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد

#### نانوذرات طلا (Nano- Au/ PMT/GCE)

۱-۵- بررسی الکتروشیمیایی تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات .....	۳۹
۲-۵- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرآیند اکسایش اپی نفرین در سطح Nano-Au/PMT/GCE .....	۴۰
۳-۵- تعیین زمان بهینه ترسیب نانوذرات طلا بر سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) .....	۴۱
۴-۵- مطالعه تاثیر pH بر رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا.....	۴۳
۵-۵- مطالعه طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا .....	۴۴
۶-۵- تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L - متیونین) واجد نانوذرات طلا.....	۴۵

فصل ششم: اندازه گیری همزمان برخی از ترکیبات بیولوژیکی در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L)

- متیونین) واجد نانو ذرات طلا

- ۶-۱- اندازه گیری ولتامتری دوپامین در حضور اوریک اسید ..... ۴۷
- ۶-۲- اندازه گیری ولتامتری اوریک اسید در حضور دوپامین ..... ۵۰
- ۷-۳- اندازه گیری همزمان اوریک اسید و دوپامین به روش ولتامتری ..... ۵۲
- ۶-۴- اندازه گیری ولتامتری اپی نفرین در حضور اوریک اسید و ملاتونین ..... ۵۴
- ۶-۵- اندازه گیری ولتامتری ملاتونین در حضور اوریک اسید و اپی نفرین ..... ۵۶
- ۶-۶- اندازه گیری همزمان اپی نفرین، اوریک اسید و ملاتونین به روش ولتامتری ..... ۵۷
- ۶-۷- مقایسه نتایج بدست آمده از این پایان نامه با نتایج ارائه شده توسط سایر محققین ..... ۶۰
- ۶-۸- نتیجه گیری ..... ۶۳
- ۶-۹- پیشنهادات کارهای آینده ..... ۶۵
- ۶-۱۰- منابع ..... ۶۶

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۸.....	شکل (۱-۲)- مسیر کلی یک واکنش الکتروشیمیایی .....
۲۶.....	شکل (۱-۳)-(الف)- دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات (BHP-۲۰۶۳) از شرکت بهپژو (ب) دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات اتولب (ج) سل آزمایشگاهی.....
۳۱.....	شکل (۱-۴)- ولتاموگرام چرخه ای - ولتاموگرام های چرخه ای الکتروپلیمریزاسیون محلول (L- متیونین) $2/5 \times 10^{-3} M$ حاوی بافر فسفات $0/1 M$ (pH=۷) در سرعت روبش $100 mV s^{-1}$ .....
۳۲.....	شکل (۲-۴)- ولتاموگرام چرخه ای الکتروود PMT/GCE در محلول بافر فسفات $0/1 M$ (pH=۷) در سرعت روبش های ۵۰ تا $120 mV s^{-1}$ . نمودار تغییر جریان اکسایش بدست آمده از ولتاموگرام های شکل (الف) بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل ( $v^{1/2}$ ) (ب) و سرعت روبش پتانسیل (v) (ج).....
۳۴.....	شکل (۳-۴)- ولتاموگرام چرخه ای محلول دوپامین $10^{-5} M$ حاوی بافر فسفات $0/1 M$ (pH=۷) در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) با ضخامت های مختلف فیلم پلیمری (a) دو روبش، (b) چهار روبش، (c) شش روبش، (d) هشت روبش، (e) ده روبش (ب) شدت جریان دماغه اکسایش دوپامین (ج) پتانسیل دماغه اکسایش دوپامین .....
۳۶.....	شکل (۴-۴)-(الف) طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه ای برهنه (GCE)، (b) طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) (PMT/GCE)، در محلول $0/1 M KCl + 10^{-4} mM Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (ب) ولتامو گرام چرخه ای محلول فروسیانید $0/5 mM$ در $0/1 M KCl$ در سطح: (a) الکتروود کربن شیشه ای برهنه و (b) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) در سرعت روبش $50/0 mV s^{-1}$ .....
۳۷.....	شکل (۴-۵) - تصاویر SEM از (الف): الکتروود کربن شیشه ای برهنه، (ب): الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین).....
۳۹.....	شکل (۱-۵)- ولتاموگرام چرخه ای محلول $0/5 mM H_2O_2$ و $H_2O_2$ محلول بافر فسفات $0/1 M$ (pH=۷) در سرعت رویش $50 mV s^{-1}$ .....

شکل (۲-۵) - ولتاموگرام چرخه ای محلول ( $10^{-6}$  M) در سطح الکتروود Nano-Au/PMT/GCE (محلول بافر فسفات  $0.1$  M و  $\text{pH}=7$ ) در سرعت رویش های مختلف (a)  $0.25$ ، (b)  $0.50$ ، (c)  $0.75$ ، (d)  $1.00$ ، (e)  $1.25$ ، (f)  $1.50$   $\text{mV s}^{-1}$ . نمودار تغییر جریان اکسایش بدست آمده از ولتاموگرام های شکل (الف) بر حسب سرعت رویش پتانسیل (v) (ب) و جذر سرعت رویش ( $v^{1/2}$ ) (ج)..... ۴۱

شکل (۳-۵) - ولتاموگرام چرخه ای محلول شامل اوریک اسید و دوپامین  $10^{-5}$  M (محلول بافر فسفات  $0.1$  M و  $\text{pH}=7$ ) در سطح الکتروود Nano-Au/PMT/GCE در زمان های مختلف ترسیب ذرات طلا در محلول  $0.5$  mM  $\text{H}_2\text{O}$  و  $4$  mM  $\text{HAuCl}_4$ ..... ۴۲

(a)  $75$  ثانیه (b)  $150$  ثانیه (c)  $250$  ثانیه (d)  $300$  ثانیه (e)  $350$  ثانیه..... ۴۳

شکل (۴-۵) - تاثیر  $\text{pH}$  روی جریان دماغه اکسیداسیون دوپامین  $10^{-6}$  M در محلول بافر فسفات  $0.1$  M ( $\text{pH}=7$ )..... ۴۳

شکل (۵-۵) - (a) طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه ای برهنه (GCE)، (b) طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) (PMT/GCE)، (c) طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) واجد نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE در محلول  $0.1$  M  $\text{KCl} + 10^{-4}$  mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ..... ۴۴

شکل (۶-۵) - تصاویر SEM از: (الف) الکتروود کربن شیشه ای برهنه، (ب) تصویر SEM از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) واجد نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE..... ۴۵

شکل (۶-۱) - (الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول  $10^{-6}$  M دوپامین در بافر فسفات  $0.1$  M ( $\text{pH}=7$ ) در سطح (a) الکتروود کربن شیشه ای برهنه (GCE) (b) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) (c) PMT/GCE الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L- متیونین) حاوی نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول دوپامین در غلظتهای مختلف: (a)  $1$ ، (b)  $0.85$ ، (c)  $0.62$ ، (d)  $0.4$ ، (e)  $0.2$ ، (f)  $0.05$   $\mu\text{M}$  در حضور  $10^{-6}$  M از اوریک اسید در سطح الکتروود Nano-Au/PMT/GCE (محلول بافر فسفات  $0.1$  M و  $\text{pH}=7$ ) با سرعت  $20$   $\text{mV s}^{-1}$ . (ج) منحنی استاندارد دوپامین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن..... ۴۹

شکل (۶-۲-الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول  $10^{-5} M$  اوریک اسید در بافر فسفات  $0.1 M$  ( $pH=7$ ) در سطح (a) الکترو کربن شیشه ای برهنه (GCE) (b) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) PMT/GCE (c) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) حاوی نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول اوریک اسید در غلظتهای مختلف: (a)  $10^{-5} M$  (b)  $0.8 \mu M$  (c)  $0.6 \mu M$  (d)  $0.4 \mu M$  (e)  $0.25 \mu M$  (f)  $0.08 \mu M$  در حضور  $10^{-6} M$  از دوپامین در سطح الکتروکود Nano-

Au/PMT/GCE (محلول بافر فسفات  $0.1 M$ ،  $pH = 7$ ) با سرعت  $20 mV s^{-1}$ . (ج) منحنی استاندارد اوریک اسید به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن..... ۵۱

شکل (۶-۳-الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول  $10^{-5} M$  اوریک اسید و دوپامین در بافر فسفات  $0.1 M$  ( $pH=7$ ) در سطح (a) الکترو کربن شیشه ای برهنه (GCE) (b) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) PMT/GCE (c) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) حاوی نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول دوپامین در غلظتهای مختلف (a)  $10^{-5} M$  (b)  $0.8 \mu M$  (c)  $0.6 \mu M$  (d)  $0.4 \mu M$  (e)  $0.2 \mu M$  (f)  $0.05 \mu M$  در حضور محلول اوریک اسید در غلظتهای مختلف: (a)  $10^{-5} M$  (b)  $0.8 \mu M$  (c)  $0.6 \mu M$  (d)  $0.4 \mu M$  (e)  $0.25 \mu M$  (f)  $0.08 \mu M$  در سطح الکتروکود Nano-Au/PMT/GCE (محلول بافر فسفات  $0.1 M$ ،  $pH = 7$ ) با سرعت  $20 mV s^{-1}$ . (ج) منحنی استاندارد دوپامین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن (د) منحنی استاندارد اوریک اسید به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن..... ۵۳

شکل (۶-۴-الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول  $10^{-5} M$  اپی نفرین در بافر فسفات  $0.1 M$  ( $pH=7$ ) در سطح (a) الکترو کربن شیشه ای برهنه (GCE) (b) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) PMT/GCE (c) الکترو کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) حاوی نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول اپی نفرین در غلظتهای مختلف: (a)  $10^{-5} M$  (b)  $0.8 \mu M$  (c)  $0.6 \mu M$  (d)  $0.4 \mu M$  (e)  $0.25 \mu M$  (f)  $0.1 \mu M$  (g)  $0.05 \mu M$  (h)  $0.05 \mu M$  (i)  $0.05 \mu M$  در حضور  $10^{-5} M$  از اوریک اسید و ملاتونین در سطح الکتروکود Nano-Au/PMT/GCE (محلول بافر فسفات  $0.1 M$ ،  $pH = 7$ ) با سرعت  $20 mV s^{-1}$ . (ج) منحنی استاندارد اپی نفرین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن..... ۵۵



شکل (۶-۵-الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول  $10^{-5}$  M ملاتونین در بافر فسفات  $0.1$  M ( $\text{pH}=7$ ) در سطح (a) الکتروود کربن شیشه ای برهنه (GCE) (b) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) PMT/GCE (c) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (L-متیونین) حاوی نانو ذرات طلا Nano-Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول ملاتونین در غلظتهای مختلف: (a)  $1.0 \times 10^{-5}$  (b)  $1.0 \times 10^{-6}$  (c)  $1.0 \times 10^{-7}$  (d)  $1.0 \times 10^{-8}$  (e)  $1.0 \times 10^{-9}$  (f)  $1.0 \times 10^{-10}$  (g)  $1.0 \times 10^{-11}$  (h)  $1.0 \times 10^{-12}$  (i)  $1.0 \times 10^{-13}$  (j)  $1.0 \times 10^{-14}$  (k)  $1.0 \times 10^{-15}$  (l)  $1.0 \times 10^{-16}$  (m)  $1.0 \times 10^{-17}$  (n)  $1.0 \times 10^{-18}$  (o)  $1.0 \times 10^{-19}$  (p)  $1.0 \times 10^{-20}$  (q)  $1.0 \times 10^{-21}$  (r)  $1.0 \times 10^{-22}$  (s)  $1.0 \times 10^{-23}$  (t)  $1.0 \times 10^{-24}$  (u)  $1.0 \times 10^{-25}$  (v)  $1.0 \times 10^{-26}$  (w)  $1.0 \times 10^{-27}$  (x)  $1.0 \times 10^{-28}$  (y)  $1.0 \times 10^{-29}$  (z)  $1.0 \times 10^{-30}$  (ج) منحنی استاندارد ملاتونین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن ..... ۵۷

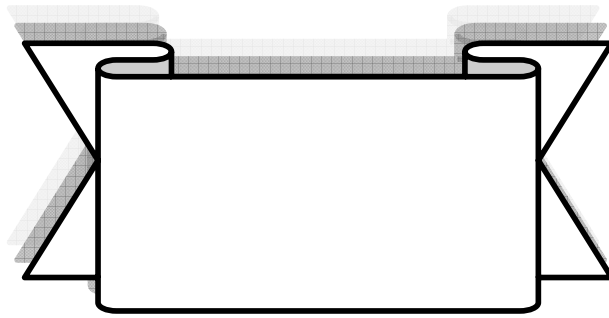
شکل (۶-۶-الف) ولتاموگرام چرخه ای محلولی از  $10^{-5}$  M اوریک اسید، اپی نفرین و ملاتونین در بافر فسفات  $0.1$  M ( $\text{pH}=7$ ) در سطح (a) GCE (b) GCE (c) PMT/GCE (b) Nano - Au/PMT/GCE (ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی (با ارتفاع پالس  $500$  میلی ولت، پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و زمان اعمال پالس  $0.05$  ثانیه) محلول اپی نفرین در غلظتهای مختلف: (a)  $1.0 \times 10^{-5}$  (b)  $1.0 \times 10^{-6}$  (c)  $1.0 \times 10^{-7}$  (d)  $1.0 \times 10^{-8}$  (e)  $1.0 \times 10^{-9}$  (f)  $1.0 \times 10^{-10}$  (g)  $1.0 \times 10^{-11}$  (h)  $1.0 \times 10^{-12}$  (i)  $1.0 \times 10^{-13}$  (j)  $1.0 \times 10^{-14}$  (k)  $1.0 \times 10^{-15}$  (l)  $1.0 \times 10^{-16}$  (m)  $1.0 \times 10^{-17}$  (n)  $1.0 \times 10^{-18}$  (o)  $1.0 \times 10^{-19}$  (p)  $1.0 \times 10^{-20}$  (q)  $1.0 \times 10^{-21}$  (r)  $1.0 \times 10^{-22}$  (s)  $1.0 \times 10^{-23}$  (t)  $1.0 \times 10^{-24}$  (u)  $1.0 \times 10^{-25}$  (v)  $1.0 \times 10^{-26}$  (w)  $1.0 \times 10^{-27}$  (x)  $1.0 \times 10^{-28}$  (y)  $1.0 \times 10^{-29}$  (z)  $1.0 \times 10^{-30}$  (ج) منحنی استاندارد اپی نفرین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن (د) منحنی استاندارد اوریک اسید به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن (ه) منحنی استاندارد ملاتونین به دست آمده از شکل (ب) بر حسب غلظت آن ..... ۵۹

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانوذرات .....	۱۹
جدول ۱-۳- مشخصات موادشیمیایی مورد استفاده در این کارتحقیقاتی .....	۲۵
جدول ۱-۷- مقایسه داده های سایر محققین با نتایج بدست آمده در این پایان نامه برای اندازه گیری اوریک اسید..	۶۰
جدول ۲-۷- مقایسه نتایج تحقیقات سایر محققین با داده های بدست آمده در این پایان نامه برای اندازه گیری	
دوپامین .....	۶۱
جدول ۳-۷- مقایسه نتایج ارائه شده توسط سایر محققین با نتایج بدست آمده در این پایان نامه برای اندازه گیری	
اپی نفرین .....	۶۲
جدول ۴-۷- مقایسه نتایج ارائه شده توسط سایر محققین با نتایج بدست آمده در این پایان نامه برای اندازه گیری	
ملاتونین .....	۶۳

## فهرست علائم و اختصارات

M	مولار
mM	میلی مولار
$\mu$ M	میکرومولار
nm	نانومتر



مقدمه

## مقدمه:

در سالهای اخیر رشد الکتروشیمی تجزیه ای به عنوان شاخه ای از شیمی تجزیه بسیار چشمگیر بوده است. با نگاهی گذرا به تاریخچه ی الکتروشیمی تجزیه ای ملاحظه می شود که تا نیمه اول سال ۱۹۷۰ میلادی، فهرست الکترودهای قابل دسترس برای الکتروشیمیدان ها به مواردی نظیر طلا [۱]، پلاتین [۲]، نیکل [۳] و کربن شیشه ای [۴] محدود می شد. در حالی که امروزه با بکارگیری انواع مختلف اصلاحگرها و در نتیجه ساخت الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی، تعداد الکترودهای مورد استفاده برای مقاصد مختلف تجزیه ای افزایش چشمگیری یافته است [۵].

الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستمهای الکترودی است. این الکترودها به تثبیت گزینشی یک معرف بر روی سطح یک بستر هادی الکتریسته با هدف استفاده از ویژگیهای گونه تثبیت شده در سطح الکتروود اصلاح شده مربوط می شود. بنابراین، این چنین تعویض هدفمند سطوح الکتروودی

می تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را از بین برده و زمینه ای را برای کاربردهای جدید تجزیه ای و ساخت وسایل حسی مختلف فراهم سازد [۶].

از نظر تاریخی، کار در زمینه الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی از سال ۱۹۷۴ میلادی با اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری<sup>۱</sup> آغاز شد [۷]. از آن پس مواد گوناگونی شامل گروههای ردوکس، لیگاند ها، حد واسطهای مبادله کننده الکترون و ترکیبات دارای مراکز کایرال را بصورت های مختلف بر سطوح الکترودها تثبیت کردند [۶-۱۰]. برای تهیه الکترودهای اصلاح شده از روش های مختلفی نظیر ایجاد پیوند کووالانسی [۱۱]، جذب سطحی [۱۲]، تثبیت فیلم پلیمری [۱۳]، تثبیت

---

1- Murray

آنزیم [۱۴،۱۵]، تشکیل تک لایه ی خود انباشته [۱۶،۱۷]، ساخت چند سازه ها [۱۸،۱۹]، تثبیت نانوذرات [۲۰،۲۱] و غیره استفاده می شود. فیلم های پلیمری با روش های مختلفی نظیر فرسوزی [۲۲،۲۳]، پوشش با چرخش سریع [۲۴]، تبخیر قطره [۲۵،۲۶]، ترسیب الکتروشیمیایی [۲۷]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، پلیمریزاسیون با تخلیه در فرکانس رادیویی و پلیمریزاسیون در خلاء [۲۸-۳۱] بر سطوح الکترودها تثبیت می شوند. سه روش پتانسیواستاتیک<sup>۱</sup>، پتانسیودینامیک<sup>۲</sup> و گالوانواستاتیک<sup>۳</sup> برای الکتروپلیمریزاسیون منومرهای مختلف و در نتیجه ایجاد و تثبیت فیلم پلیمری بر سطوح الکترودها وجود دارد که در این میان، روش ولتامتری چرخه ای به دلیل قابلیت های زیاد، تقریباً همیشه به عنوان یک روش انتخابی برای سیستم هایی که برای اولین بار مطالعه می شوند، به کار می رود. الکترودهای اصلاح شده ی پلیمری در زمینه های مختلفی از جمله، محافظت در برابر خوردگی، باتری های قابل شارژ، انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، ابزارهای الکترونوری، پیش تغلیظ گونه های شیمیایی، الکتروکاتالیز فرایندهای الکترودی با رفتار سینتیکی کند و اندازه گیری های الکتروشیمیایی کاربرد دارند [۳۲-۳۵].

ماهیت بستر الکترودی مورد استفاده برای ساخت الکترودهای اصلاح شده پلیمری نیز ویژگی ها و رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تهیه شده را تحت تاثیر قرار می دهد که در این راستا، معمولاً از بسترهای فلزی نظیر، طلا، پلاتین، اکسیدهای فلزی و یا بسترهای کربنی مثل کربن شیشه ای، نانوسیم های کربنی<sup>۴</sup> و نانولوله های کربنی<sup>۵</sup> استفاده می شود [۳۶]. نانو ذرات فلزی دسته ای از نانو مواد هستند که به طور گسترده ای از آنها برای ساخت الکترودهای اصلاح شده استفاده می گردد [۳۷،۳۸]. نانو ذرات فلزی، به عنوان کاتالیزور در

- 
- 1- Potentiostat
  - 2- Potentiodynamic
  - 3- Galvanostat
  - 4- Carbon nanocoils
  - 5- Carbon nanotube

سطح الکتروود پخش می شوند و سرعت انتقال الکترون را در واکنش های الکتروشیمیایی افزایش می دهند [۳۹،۴۰].

الکتروکاتالیز فرایندهای کند و اندازه گیری ترکیبات مهم بیولوژیکی از کاربردهای مهم الکتروهای اصلاح شده پلیمری است. بطوریکه پلیمر الکتروفعال تثبیت شده در سطح الکتروود می تواند به عنوان یک حد واسط در واکنش بین الکتروود و گونه شیمیایی محلول فعالیت کند و واکنش مبادله الکترون گونه شیمیایی موردنظر را تسریع نماید [۴۱،۴۲]. گاهی اوقات از پلیمرهای فعالی استفاده می شود که گروه های عاملی مانند NH و SH در پیکره خود دارند که با ذرات فلزی یک پیوند کووالانسی قوی ایجاد کرده و موجب تثبیت ذرات فلزی در پیکره پلیمر می شود. بدین ترتیب، مکان های فعال بیشتری در سطح الکتروود ایجاد می کند و در نتیجه موجب تقویت علامت های تجزیه ای می شود. یک روش جدید برای تثبیت فلزات بر سطوح الکتروودها ترسیب الکتروشیمیایی ذرات فلزی از نمک آن فلز می باشد [۴۳-۴۵]. این واکنش یک روش ساده و موثر برای تهیه و تثبیت ذرات فلزی نجیب نظیر طلا، پلاتین و پالادیم فراهم می سازد. در این روش، با اعمال یک پتانسیل ثابت یون های فلزی نظیر طلا در محلولی از بافر در سطح الکتروود به صورت طلای فلزی ترسیب می شوند. بدین ترتیب الکتروود اصلاح شده با ذرات فلزی تهیه می گردد.

یکی از کاربردهای الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات فلزی از طریق سنتز الکتروشیمیایی از محلول نمک آن، تسریع سرعت فرایندهای الکتروشیمیایی با سینتیک کند و در نتیجه اندازه گیری الکتروشیمیایی برخی از گونه های مهم بیولوژیکی یا صنعتی است که بر روی سطح الکتروودهای معمولی قابل اندازه گیری الکتروشیمیایی نیستند.

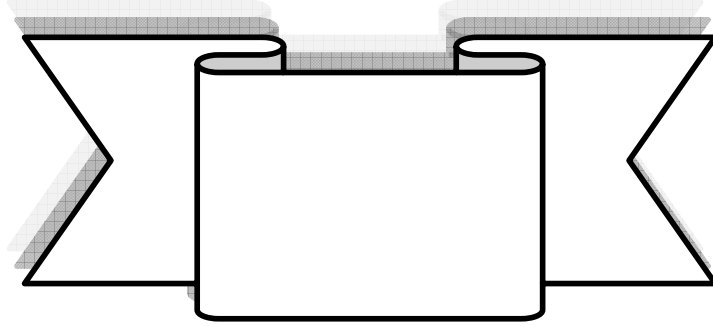
دوپامین (DA) یک انتقال دهنده عصبی می باشد که نقش مهمی در سیستم عصبی مرکزی ایفا کرده و کمبود آن در بدن عوارضی مانند پارکینسون و شیزوفرنی را سبب می شود [۴۶]. مشکل عمده در اندازه گیری الکتروشیمیایی DA در نمونه های حقیقی، وجود ترکیبات دیگر از جمله اوریک اسید (UA) می باشد که نمی توان میزان حقیقی هرکدام از اینها را در حضور یکدیگر به روش الکتروشیمیایی در سطوح الکترودهای متداول اندازه گیری کرد. این امر بدلیل ولتاژ اضافی زیاد اکسایش آنها در سطح الکترودهای متداول و همپوشانی علامت تجزیه ای آنها است، UA نیز از جمله مواد بیولوژیکی است که اندازه گیری انتخابی آن از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۴۷، ۴۸]. از سوی دیگر UA محصول نهایی اسید آمینه پورین می باشد و ناهنجاریهای شدید ناشی از مقدار زیاد UA، سبب ایجاد بیماریهایی نظیر هایپراوریسمی و نقرس شدید و مشکلات کلیوی، می شود. بنابراین تعیین میزان UA و DA به روش های تجزیه ای ساده، حساس و دقیق برای تحقیقات فیزیولوژیکی و تشخیص زود هنگام بیماری، مفید خواهد بود.

اپی نفرین (EP) (که آدرنالین نیز شناخته می شود) یک هورمون و انتقال دهنده عصبی است و ضربان قلب را افزایش می دهد. اپی نفرین از نظر شیمیایی یک کتکول امین از اسیدهای آمینه فنیل الانین و تیروزین است که در هنگام استرس و مواجهه با تهدید یا واکنش های ناگهانی، از قسمت مرکزی غده فوق کلیوی توسط غده آدرنال ترشح می شود [۴۹].

ملاتونین (ME) هورمون مهمی است که توسط غده پینه ال در مغز ترشح می شود و از دسته انتقال دهنده های عصبی است. ملاتونین هورمون های دیگری را در بدن تنظیم می کند. این هورمون ها آهنگ و الگوی ۲۴ ساعته عملکرد و پاسخ های بدن را تنظیم می کنند [۵۰]. آزاد شدن ملاتونین در تاریکی تحریک شده و در حضور نور فروکش می کند. همچنین در زنان، آزاد شدن هورمون های جنسی زنانه را تنظیم و کنترل می کند و بر دوره های بلوغ و یائسگی تاثیر می گذارد. در این پایان نامه با توجه به قابلیت های

کاتالیزی نانو ذرات طلا و اهمیت های ذکر شده برای اندازه گیری ترکیبات بیولوژیکی فوق تلاش گردید تا با استفاده از الکتروپلیمریزاسیون، به اصلاح الکتروود GC، توسط پلی (L-متیونین) و همچنین نانو ذرات طلا پرداخته شود و سپس از آن برای اندازه گیری همزمان ترکیبات بیولوژیکی مورد نظر با توجه به امکان جداسازی دماغه های اکسایش این ترکیبات، استفاده گردد.





تئوری

## ۱-۲- واکنشهای الکتروشیمیایی

واکنشهای الکتروشیمیایی به بخش عمده ای از فرآیندهای مبادله الکترون اطلاق می شود که در سطح

مشترک الکتروود - محلول الکتروولیت انجام شده و شامل مراحل زیر است (شکل ۱-۲) [۵۱].

شکل ۱-۲- مسیر کلی یک واکنش الکتروشیمیایی [۵۱]

چنانکه مشاهده می شود یک واکنش الکتروشیمیایی علاوه بر مرحله انتقال الکترون دارای مراحل دیگری مانند انتقال جرم، احتمالاً واکنشهای شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز می باشد. بنابراین، سرعت کلی واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه شدت جریان حاصل از آن را مرحله ای تعیین یا محدود می کند که دارای کمترین سرعت باشد. از اینرو، مراحل اصلی واکنش الکتروودی  $O + ne^- \rightarrow R$  را می توان به صورت زیر نشان داد:



که در آن نمادهای \* و s به ترتیب نشان دهنده ی حضور گونه های شیمیایی در داخل محلول و در سطح الکتروود می باشند. واکنش الکتروودی بسته به سرعت های نسبی مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون در مقایسه با یکدیگر، ممکن است با محدودیت های مختلف از نظر انتقال جرم یا انتقال الکترون و یا هر دو همراه باشد.

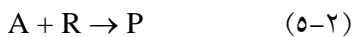
اگر سرعت انتقال جرم از سرعت انتقال الکترون کمتر باشد، واکنش الکتروودی را کنترل شده با انتقال جرم می نامند. در صورتی که سرعت انتقال الکترون از سرعت انتقال جرم کمتر باشد واکنش الکتروودی را کنترل شده با انتقال الکترون می نامند. چنانچه سرعت مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون با یکدیگر قابل مقایسه باشد، سرعت هر دو مرحله بر سرعت کلی واکنش الکتروودی تاثیر گذاشته و در نتیجه، واکنش الکتروودی تحت کنترل مختلط انتقال جرم و انتقال الکترون قرار می گیرد. همانطور که ذکر شد واکنش های الکتروودی معمولاً با یکسری واکنش های دیگر از قبیل واکنش های شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز همراه هستند که هر کدام را به اختصار شرح می دهیم:

## ۲-۲- واکنشهای شیمیایی همراه

گونه های تشکیل شده در اثر انتقال الکترون ممکن است در محیط پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل شوند. از اینرو، پاسخ ثبت شده در بسیاری از آزمایش های الکتروشیمیایی، تا حد زیادی متناسب با واکنش پذیری شیمیایی گونه های محصول یا واکنشگر تغییر می کند.

در بیشتر مطالعات، یکی از واکنشگرها در اثر انجام واکنش الکتروشیمیایی یا مبادله الکترون در سطح الکتروود تولید می شود و از بین رفتن واکنشگر در طول زمان در نتیجه واکنش شیمیایی با روش

اسپکتروسکوپی و یا الکتروشیمیایی بررسی می گردد. از دیدگاه الکتروشیمی، این فرایندها به عنوان فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش های شیمیایی مؤخر به شمار می آیند [۵۲]، یعنی:



نوع دیگر، فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش های شیمیایی مقدم می باشد که در آن یک واکنش شیمیایی کند بر مرحله انتقال بار پیشی می گیرد [۴۸].



## ۲-۳- جذب سطحی

جذب سطحی عبارت از تثبیت گونه های شیمیایی در نتیجه ایجاد پیوند بین ماده جذب شونده و سطح الکتروود است. جذب سطحی نقش اساسی در الکتروشیمی دارد. جذب سطحی حدواسط ها در الکتروکاتالیز، مرحله کلیدی است، زیرا با حضور آنها در سطح الکتروود، مسیر دیگری با انرژی فعال سازی کمتر ایجاد می شود [۵۳].

## ۲-۴- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی<sup>۱</sup>

الکتروود اصلاح شده الکتروودی است که ساختار سطح آن به گونه ای تغییر می کند که باعث بهبود در پاسخ های ولتامتری و آمپرومتری آن می گردد [۵۴]. تهیه این الکتروودها به منظور دستیابی به اهداف خاصی

---

1- Chemically modified electrode